

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月14日

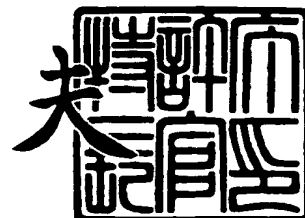
出願番号  
Application Number: 特願2003-070806  
[ST. 10/C]: [JP2003-070806]

出願人  
Applicant(s): 株式会社半導体エネルギー研究所

2004年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P007028

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

    【氏名】 野村 亮二

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

    【氏名】 山崎 寛子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

    【氏名】 瀬尾 哲史

【特許出願人】

    【識別番号】 000153878

    【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

    【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002543

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

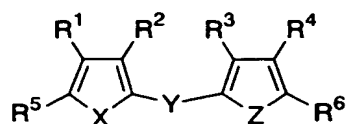
【発明の名称】 共役分子及びそれを用いた電界発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式〔化 1〕で示される共役分子。

【化 1】



(式中、XならびにZは同一、あるいは異なっても良く、酸素原子、硫黄原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を有する珪素原子、ならびに窒素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、炭素数6から20の炭化水素芳香環からなる二価の基、または酸素、窒素、硫黄、及び珪素の中から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を含む炭素数4から30の二価の複素環式基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリアル基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は水素原子以外の置換基であり、炭化水素芳香環基、または酸素、窒素、硫黄、及び珪素の中から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を含む複素環式基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、またはシリル基を示す。)

【請求項 2】

一般式〔化 1〕で示される共役分子であって、25℃、1気圧におけるクロロホルムへの溶解度が1wt%以上20wt%以下であることを特徴とする共役分子。

【請求項 3】

一般式〔化 1〕で示される共役分子が含まれている電界発光素子。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載の電界発光素子を用いたことを特徴とする電気器具。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、陽極と陰極との間にエレクトロルミネッセンス（以下、「EL」と記す。）と呼ばれる現象により発光する薄膜を挟んだ構造からなる素子（以下、「電界発光素子」と記す。）を基体上に備えた表示装置に係る技術分野に属する。

**【0002】****【従来の技術】**

映像表示用ディスプレイは、近代生活には欠かせない発光素子の一つであり、いわゆるテレビモニターに始まり、近年急速に発展した液晶ディスプレイや、今後の発展が期待されている有機ELディスプレイなど、用途に合わせて様々な形態をとる。なかでも有機ELディスプレイは、次世代のフラットパネルディスプレイ素子として最も注目されている。

**【0003】**

有機ELディスプレイを構成する電界発光素子の発光機構は、電極間に発光体組成物から構成される発光層を設置して電流を流すことにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光層の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際に放出する光子を利用するものである。従って、有機薄膜に効率よく正孔と電子を注入することが効率の良い発光素子を作製するための必要条件の一つである。

**【0004】**

典型的な電界発光素子の動作条件では、元来電気抵抗の高い有機薄膜に  $100 \text{ mA/cm}^2$  前後の電流が注入されている。このような高密度の電流注入を実現するためには、陽極からの正孔注入障壁と陰極からの電子注入障壁を可能な限り小さくする必要がある。すなわち、陰極としては仕事関数の小さな金属を用い、陽極としては逆に仕事関数の大きい電極を選ばなければならない。陰極に関しては、さまざまな金属、あるいは合金を選択することによって、仕事関数を事実上任

意に制御することが可能である。これに対し、一般的な電界発光素子では、陽極には透明性が求められるため、透明な導電性酸化物に限られるのが現状であり、安定性や透明度、抵抗率などを考慮すると、現時点ではインジウム－錫酸化物（以下、「ITO」と記す）に代表される幾つかの酸化物導電膜を選ばざるを得ない。ITO膜の仕事関数は成膜時の履歴や表面処理によってある程度変化させることができるが、このような手法には限界がある。これが正孔注入障壁を低減させることを阻害している。

#### 【0005】

ITO陽極からの正孔注入障壁を低減させる一つの手法として、ITO膜上にバッファ層を挿入することが知られている。バッファ層のイオン化ポテンシャルを最適化することによって、正孔注入障壁を下げるができる。このようなバッファ層を正孔注入層と言う。正孔注入層として機能するものとしては、大まかに分類すると金属酸化物、低分子有機化合物、および高分子系化合物とに分けられる。金属酸化物の例としては、酸化バナジウムや酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウムなどが知られている（非特許文献1、2）。低分子有機化合物の例としては、m-MTDATAに代表されるスターバースト型アミン（非特許文献3）や金属フタロシアニン（特許文献1、非特許文献4）などが挙げられる。一方高分子系化合物材料としては、ポリアニリン（非特許文献5）やポリチオフェン誘導体（非特許文献6）などの共役高分子が知られている。前記した材料を正孔注入層として用いることにより、正孔注入障壁が低減し、効率よく正孔が注入され、その結果、電界発光素子の効率や寿命が向上し、駆動電圧も低下させることができる（非特許文献。

#### 【非特許文献1】

S. Tokito, et al., J. Phys. D 1996、29、2750-2753

#### 【非特許文献2】

黒坂剛孝ら、信学技報、1998、98、63-68

#### 【非特許文献3】

Y. Shirota, et al., Appl. Phys. Lett. 1

994、65、807-809

【特許文献1】

S. A. Van Slyke, et al., U.S. Patent, No. 4,720,432

【非特許文献4】

S. A. Van Slyke, et al., Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 2160-2162

【非特許文献5】

Y. Yang, et al., Appl. Phys. Lett. 1994, 64, 1245-1247

【非特許文献6】

S. A. Carter, et al., Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2067-2069

【0006】

これらの中でも、銅フタロシアニンは最も頻繁に利用される正孔注入材料の一つである。これは容易に入手可能であり、化学的・熱的に安定であるからである。しかしながら、金属フタロシアニン類は溶解性が極めて低く、化学的な修飾が困難な化合物である。また、正孔注入材料として優れた特性を示すものの、可視光領域に強い吸収を有するため、素子の発光面自身が着色するという欠点を有する。従って、溶解性が高く、かつ可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな正孔注入材料を用いた電界発光素子が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、溶解性が高く、かつ可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな新規材料を提供し、これを電界発光素子へ応用することによって、正孔注入性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

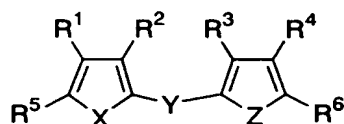
本発明は、下記 (1) から (5) の各構成から成り立っている。

【0009】

(1) 一般式 [化2] で示される共役分子である。

【0010】

【化2】



【0011】

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を有する珪素原子、ならびに窒素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、炭素数6から20の炭化水素芳香環からなる二価の基、または酸素、窒素、硫黄、及び珪素の中から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を含む炭素数4から30の二価の複素環式基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は水素原子以外の置換基であり、炭化水素芳香環基、または酸素、窒素、硫黄、及び珪素の中から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を含む複素環式基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、またはシリル基を示す。)

【0012】

(2) 一般式 [化1] で示される共役分子であって、25℃、1気圧におけるクロロホルムへの溶解度が1wt%以上20wt%以下であることを特徴とする共役分子である。

【0013】

(3) 一般式 [化1] で示される共役分子が含まれている電界発光素子である。

## 【0014】

(4) 一般式〔化1〕で示される共役分子が含まれている電界発光素子を用いたことを特徴とする電気器具である。

## 【0015】

上記一般式〔化2〕で表される化合物は、元来イオン化ポテンシャルの低い電子過剰型芳香環であるチオフェン、フラン、ピロール基二つをフェニレン環などの共役分子に導入したものである。このように設計された分子は低いイオン化ポテンシャルを持つことが期待される。特にR<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>がアルコキシ基などの電子供与性置換基の場合、さらに小さなイオン化ポテンシャルを持つ分子を提供することができる。従って、優れた正孔注入性、あるいは正孔輸送性を示すことが期待される。また、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は水素原子以外の置換基が導入される。これは一般式〔化2〕で表される化合物においてR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>が水素原子の場合、容易に酸化重合してしまうため、これを防ぐためである。さらに、本化合物に溶解性を付与するためである。このような分子設計に基づき本発明では、上記一般式〔化2〕に示す新規化合物を電界発光素子に用いることを提唱する。

## 【0016】

本発明者らは、これら一連の新規化合物を合成し、詳細に検討した結果、溶解性が高く、可視領域における吸収強度が非常に小さいことを見出した。さらにこれらの化合物を電界発光素子に応用した結果、実施例に示すように、優れた正孔注入特性を有する電界発光素子が作製可能であることを見出した。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

## 〔実施の形態1〕

本実施の形態では、本発明を実施するに適した化合物の構造を示す。一般式〔化2〕で示される化合物において、Xは硫黄原子、酸素原子、もしくはアルキル基あるいはアリール基を有する窒素原子、あるいは珪素原子である。ここで窒素、あるいは珪素原子上のアルキル基とは、炭素数1から4までの脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基など）、あるいは炭素数4から6までの脂環式炭化水素基（シ



クロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など)を指す。窒素、あるいは珪素原子上のアリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。一般式 [化2] で示される化合物において、Yは芳香族置換基を示す。より具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ピレニレン基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基などによって置換されていても良い。また、Yはヘテロ芳香族基であっても良い。具体的には、ピリジル基、インドリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、などが挙げられる。

### 【0018】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。ここでアルキル基とは、炭素数1から6までの脂肪族炭化水素基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基など)、あるいは炭素数4から6までの脂環式炭化水素基(シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など)を指す。アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。または、ヘテロ芳香族基であっても良い。具体的には、ピリジル基、インドリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、などが挙げられる。ジアルキルアミノ基とは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などを示す。ジアリールアミノ基とは、ジフェニルアミノ基やジナフチルアミノ基などの置換基を示し、これらの置換基中の芳香環はアルキル基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>で示される置換基は、電子供与性置換基であることがより好ましく、例えばメトキシ基やエトキシ基、ヘキシルオキシ基などのアルコキシ基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基、炭素数6以下のチオアルコキシ基などを導入することによって分子のイオン

化ポテンシャルをさらに低下させることができる。また、 $R^1$ と $R^2$ の置換位置、あるいは $R^3$ と $R^4$ の位置でベンゼン環などのアリール基と縮合してもよい。さらに好ましくは、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ と $R^4$ は酸素原子などのヘテロ原子を介して該当するチオフェン環、フラン環、あるいはピロール環と結合され、かつ環構造を形成するのが良い。これは実施例で示すように、環構造を形成することにより、分子のバンドギャップが小さくなり、このため、化合物の酸化電位、すなわちイオン化ポテンシャルが減少する。これにより、正孔注入性が向上する。

#### 【0019】

$R^5$ と $R^6$ は水素原子を除く置換基であり、炭素数1から6までの直鎖、あるいは分岐構造を持つアルキル基、フェニル基やアントリル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基などの芳香族置換基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基はカルボニル基、カルボキシル基を介して該当する芳香環と結合していても良い。また、アルキル基、ならびに芳香族置換基は珪素原子を介して該当するチオフェン環、フラン環、あるいはピロール環と結合されても良い。 $R^5$ と $R^6$ として好ましくは電子供与性置換基であり、たとえばアルコキシ基やアミノ基、チオアルコキシ基を導入することによって分子のイオン化ポテンシャルをさらに低下させることができる。また、水素原子以外の置換基を導入することで、該当するヘテロ芳香環の酸化重合を抑制することができる。

#### 【0020】

##### 〔実施の形態2〕

本実施の形態では、上記一般式〔化2〕で示される化合物を用いた電界発光素子の基本構造を、図1を用いて説明する。なお、本発明の実施で示す素子構造は、陰極と陽極間に正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を設けたものであるが、本発明はこれに限定するものではなく、種々の電界発光素子構造、例えば、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロッキング層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／陰極等の構造で

も構わない。これらの電界発光素子において、正孔注入層、正孔輸送層、または発光層に前記化合物を用いることができる。

#### 【0021】

図1において、11は電界発光素子を支持する基板であり、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。12は陽極であり、仕事関数の大きい（仕事関数4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO、酸化インジウムに2～20[%]の酸化亜鉛（ZnO）を混合したIZO（indium zinc oxide）の他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、または金属材料の窒化物（TiN）等を用いることができる。

#### 【0022】

13は正孔注入材料であり、本発明で提唱する材料、すなわち一般式[化2]に示す材料を用いることとする。14は正孔輸送材料であり、公知の材料を用いることができる。典型的な例としては、芳香族アミン系化合物であり、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（以下、 $\alpha$ -NPDと示す）や、4,4',4''-トリス（N,N-ジフェニル-アミノ）-トリフェニルアミン（以下、TDATAと示す）、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン（以下、MTDATAと示す）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。15は発光層であり、既知のものでも良く、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq<sub>3</sub>と示す）、トリス（4-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Almq<sub>3</sub>と示す）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[η]-キノリナト）ベリリウム（以下、BeBq<sub>2</sub>と示す）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-（4-ヒドロキシ-ビフェニル）-アルミニウム（以下、BALqと示す）、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛（以下、Zn(BOX)<sub>2</sub>と示す）、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛（以下、Zn(BTZ)<sub>2</sub>

と示す)などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。なお、実施例で示すように、本発明で提唱する化合物、すなわち一般式[化2]に示す材料は、実施例に示すように、発光性も有しており、発光層15で使用することもできる。16は電子輸送層であり、公知材料を使用することが可能である。具体的には、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体(以下、Alq<sub>3</sub>と記す)に代表されるような、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体やその混合配位子錯体などが好ましい。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下、PBDと示す)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(以下、OXD-7と示す)などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZと示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(以下、p-EtTAZと示す)などのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリン(以下、BPhenと示す)、バソキュプロイン(以下、BCPと示す)などのフェナントロリン誘導体を用いることができる。

#### 【0023】

図1で示した素子においては、これらの各機能層の上に陰極17が形成される。陰極としては仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などがよい。具体的には、1族または2族の典型元素、すなわちLiやCs等のアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金(Mg:Ag、Al:Li)や化合物(LiF、CsF、CaF<sub>2</sub>)の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO等の金属(合金を含む)との積層により形成することもできる。

#### 【0024】

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等によって形成される。膜厚は、10~500nmとするのが好ましい。

#### 【0025】

図 1 に示した電界発光素子の電極間に通電することにより、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が再結合し、発光に至る。

#### 【0026】

〔実施の形態 3〕

本実施の形態では、あらかじめ T F T が搭載された基板上に作製する電界発光素子について図 2 を用いて説明する。

#### 【0027】

図 2 (A) に示す画素構成において、101 はデータ信号線、102 はゲート信号線、103 は電源線、104 はスイッチング用の T F T (スイッチング T F T という。以下、同じ)、105 は電荷保持用のコンデンサ、106 は発光素子に電流を供給するための駆動用 T F T (駆動 T F T という。以下、同じ)、107 は駆動 T F T のドレインに接続された画素電極であり、画素電極 107 は発光素子の陽極として機能する。また、112 は対向電極であり、対向電極 112 は発光素子の陰極として機能する。

#### 【0028】

このときの A-A' における切断面に相当する図面を図 2 (B) に示す。図 2 (B) において、110 は基体であり、ガラス基体、石英基体、プラスチック基体その他の透光性基体を用いることができる。基体 110 の上には半導体プロセスを用いて駆動 T F T 106 が形成される。また、駆動 T F T 106 に接続されるように形成された画素電極 107 の端部及び少なくとも駆動 T F T 及びスイッチング T F T を覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体 108 が設けられる。

#### 【0029】

これら画素電極 107 の上には、一般式 [化 5] から [化 8] で示される化合物を用いて正孔注入層 111a ~ 111c が形成され、その後発光層をはじめとする機能層 114a ~ 114c が積層される。その後、陰極として機能する対向電極 112 及びパッシベーション膜 113 が設けられる。機能層 114a ~ 114c は、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層、電子阻止層、その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物または

これらの積層体を指す。これらの各層には、実施の形態 2 で挙げたような一連の化合物を用いることができる。

### 【0030】

また、対向電極 112 としては、周期表の 1 族もしくは 2 族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができるが、本実施の形態の場合、発光層を含む機能層 114a ~ 414c から発した光を透過する必要があるため、膜厚を 50 nm 以下にすることが望ましい。また、パッシベーション膜 113 としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

### 【0031】

#### 〔実施の形態 4〕

本実施の形態では、あらかじめ TFT が搭載された基板上に作製する電界発光素子の一例を、図 3 を用いて説明する。

### 【0032】

図 3 (A) に示す画素構成において、201 はデータ信号線、202 はゲート信号線、203 は電源線、204 はスイッチング TFT、205 は電荷保持用のコンデンサ、206 は駆動 TFT、207 は駆動 TFT のドレイン電極、208 は駆動 TFT のドレイン電極に接続された画素電極であり、画素電極 208 は発光素子の陽極として機能する。この画素電極 208 は、発光層から発した光が透過しうるように、可視光に対して透明な導電膜を用いることが好ましく、ITO (酸化インジウムと酸化スズの化合物) や酸化インジウムと酸化亜鉛の化合物といった酸化物導電膜を用いることが好ましい。また、212 は、対向電極であり、対向電極 512 は発光素子の陰極として機能する。

### 【0033】

A-A' における切断面に相当する図面を図 3 (B) に示す。図 3 (B) において、210 は基体であり、ガラス基体、石英基体、プラスチック基体その他の透光性基体を用いることができる。基体 210 の上には半導体プロセスを用いて駆動 TFT 206 が形成される。また、駆動 TFT 206 に接続されるように形

成された画素電極 208 の端部及び少なくとも駆動 TFT 及びスイッチング TFT を覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体 209 が設けられる。

#### 【0034】

これら画素電極 208 の上には一般式 [化5] から [化8] で示される化合物を用いて正孔注入層 211a ~ 211c が形成される。その後発光層をはじめとする機能層 214a ~ 214c が積層される。機能層 214a ~ 214c は、キャリア注入層、キャリア輸送層、キャリア阻止層、発光層その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。この機能層 214a ~ 214c の積層構造及び材料は、公知の材料を用いても良い。

#### 【0035】

また、対向電極 212 としては、周期表の 1 族もしくは 2 族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができる。また、パッシベーション膜 513 としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

#### 【0036】

##### 〔実施の形態 5〕

本実施の形態では、本発明で提唱する材料、すなわち一般式 [化2] に示す材料を用いる電界発光素子において、蛍光材料（以下、ドーパントともいう）をドープすることによって白色の発光を得るために使用する素子の基本構造を示す。なおこの素子構造は、実施の形態 2 および 3 で示したような、あらかじめ TFT が搭載された基板上に適用することも可能である。

#### 【0037】

図 4 (A) において、301 は基板であり、ガラスに限らず石英やプラスチック基板を用いることもできる。301 の上に透明導電性膜である ITO からなる陽極 302 が形成される。その後、一般式 [化2] で示される青色発光化合物を蒸着によって成膜するが、その際、前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光するドーパント（緑）312 と、同様に前記青色発光化

合物 311 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光するドーパント (赤) 313 を共蒸着する。

#### 【0038】

ドーパントとしては既存の材料を用いることができ、具体的にはキナクリドン、ジアルキルキナクリドン、ルブレン、ペリレン、DPT、DCMなどの他、トリス (2-フェニルピリジン) イリジウムや 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン-白金錯体等の三重項発光可能な有機金属化合物などが挙げられる。これにより、ドーパント (312、313) がドーパされた発光層がITO上に形成される。この後に、陰極 320 をスパッタ法や蒸着法によって形成する。なお、図4 (A) で示した構造は、白色電界発光素子の最も基礎的な構造の一つである。従って、発光層以外に正孔注入層や正孔輸送層、電子輸送層、あるいは電子注入層を導入することも可能である。

#### 【0039】

図4 で示した発光素子では、青色発光化合物 311 から発光される青色光のみならず、ドーパント (312、313) が青色光を吸収して再発光する緑色と赤色の発光が観測される。この三原色を同時に発光させることによって、白色の発光を得ることができる。

#### 【0040】

その他にも、図4 (B)、図4 (C) に示す様な素子構造とすることによって白色の発光を得ることができる。

#### 【0041】

すなわち、図4 (B) に示す構造は、基板上に前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光する蛍光材料からなる色変換層 (緑) 332 と、同様に前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光する蛍光材料からなる色変換層 (赤) 333 をパターンニングして、その上に絶縁膜 321 を形成し、さらに陽極 302 をパターンニングした後、前記青色発光化合物 311 を形成し、その上に陰極 320 を形成することにより得られる。なお、この場合、陽極 302 は透光性を有し、陰極 320 は遮光性を有するため、基



板 3 0 1 側から白色発光が得られる。

#### 【 0 0 4 2 】

また、図 4 (C) に示す構造は、基板上に陽極 3 0 2 をパターンニングした後、前記青色発光化合物 3 1 1 を形成し、その上に陰極 3 2 0 が形成される。一方、対向基板 3 3 0 上には、前記青色発光化合物 3 1 1 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光する蛍光材料からなる色変換層 (緑) 3 3 2 と、同様に前記青色発光化合物 3 1 1 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光する蛍光材料からなる色変換層 (赤) 3 3 3 がパターンニングされており、この対向基板 3 3 0 と基板 3 0 1 とを貼り合わせるにより得られる。なお、この場合、陽極 3 0 2 は遮光性を有し、陰極 3 2 0 は透光性を有するため、対向基板 3 3 0 側から白色発光が得られる。

#### 【 0 0 4 3 】

本実施の形態に示す白色発光を呈する電界発光素子は、照明器具等に用いることができ、これらの照明器具も、本発明に含むものとする。

#### 【 0 0 4 4 】

##### 〔実施の形態 6〕

本発明を実施して得た発光素子を表示部に組み込むことによって電子機器を作製することができる。電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ (ヘッドマウントディスプレイ)、ナビゲーションシステム、音響再生装置 (カーオーディオ、オーディオコンポ等)、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末 (モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等)、記録媒体を備えた画像再生装置 (具体的には Digital Versatile Disc (DVD) 等の記録媒体を再生し、その画像を表示するディスプレイを備えた装置) などが挙げられる。それらの電子機器の具体例を図 5 に示す。

#### 【 0 0 4 5 】

図 5 (A) はテレビであり、筐体 2 0 0 1、支持台 2 0 0 2、表示部 2 0 0 3、スピーカー部 2 0 0 4、ビデオ入力端子 2 0 0 5 等を含む。本発明は表示部 2 0 0 3 に適用することができる。なお、パソコン用、TV 放送受信用、広告表示

用などの全ての情報表示用のテレビが含まれる。

【0046】

図5 (B) はデジタルカメラであり、本体2101、表示部2102、受像部2103、操作キー2104、外部接続ポート2105、シャッター2106等を含む。本発明は、表示部2102に適用することができる。

【0047】

図5 (C) はノート型パーソナルコンピュータであり、本体2201、筐体2202、表示部2203、キーボード2204、外部接続ポート2205、ポインティングマウス2206等を含む。本発明は、表示部2203に適用することができる。

【0048】

図5 (D) はモバイルコンピュータであり、本体2301、表示部2302、スイッチ2303、操作キー2304、赤外線ポート2305等を含む。本発明は、表示部2302に適用することができる。

【0049】

図5 (E) は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置（具体的にはDVD再生装置）であり、本体2401、筐体2402、表示部A2403、表示部B2404、記録媒体（DVD等）読み込み部2405、操作キー2406、スピーカ部2407等を含む。表示部A2403は主として画像情報を表示し、表示部B2404は主として文字情報を表示するが、本発明は表示部A、B2403、2404に適用することができる。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

【0050】

図5 (F) はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）であり、本体2501、表示部2502、アーム部2503を含む。本発明は、表示部2502に適用することができる。

【0051】

図5 (G) はビデオカメラであり、本体2601、表示部2602、筐体2603、外部接続ポート2604、リモコン受信部2605、受像部2606、バ

ッテリー 2607、音声入力部 2608、操作キー 2609等を含む。本発明は、表示部 2602に適用することができる。

#### 【0052】

図5(H)は携帯電話であり、本体 2701、筐体 2702、表示部 2703、音声入力部 2704、音声出力部 2705、操作キー 2706、外部接続ポート 2707、アンテナ 2708等を含む。本発明は、表示部 2703に適用することができる。なお、表示部 2703は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電流を抑えることができる。

#### 【0053】

以上の様に、本発明を実施して得た発光装置は、あらゆる電子機器の表示部として用いても良い。

#### 【0054】

##### 【実施例】

##### 〔実施例 1〕

本実施例では、一般式 [化 2] で示される化合物の代表として、下式 [化 3] で示される 1, 4-ジ (3, 4-エチレンジオキシ-5-トリメチルシリル-2-チエニル) ベンゼンの合成について述べる。合成スキームを図 6 に示す。3, 4-エチレンジオキシチオフエン (図 6 中の化合物 A、10.30 g、72.5 mmol) の乾燥 THF 溶液 (100 mL) に 1.56 N の n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (48 mL, 74.9 mmol) を -78℃ にて滴下した。滴下終了後、-78℃ にて 1 時間攪拌した。この溶液にクロロトリメチルシラン (8.93 g、82.3 mmol) を滴下し、この後反応溶液を室温まで徐々に昇温した。3 時間攪拌した後、反応混合物を減圧下において濃縮し、この後ヘキサンで抽出した。ヘキサン層は硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を濃縮し、残渣を減圧蒸留 (200 Pa, 94-100℃) することにより、図 6 中 (B) で示される化合物、2-トリメチルシリル-3, 4-エチレンジオキシチオフエンを得た。収率 84%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.286 (s, 9H)、4.16 (s, 2H)、4.17 (s, 2H)、6.54 (s, 1H) ; <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -0.74, 64.

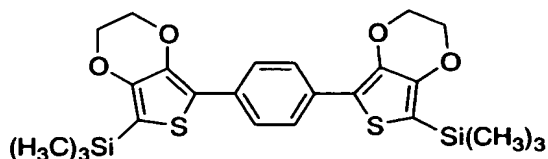
42、64.51、104.68、111.28、142.63、147.25。

### 【0055】

図6中(B)で示される化合物、2-トリメチルシリル-3,4-エチレンジオキシチオフェン(18.6g、86.0mmol)の乾燥THF溶液(150mL)に、-78℃において1.56Nのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(55mL、86.0mmol)を滴下した。滴下終了後、-78℃にて1時間、0℃において30分攪拌した。この溶液を塩化亜鉛(11.69g、85.8mmol)の乾燥THF懸濁液(100mL)に室温にて滴下した。その後1時間攪拌して図6中(C)で表される化合物を系中で得た。この後、1,4-ジブロモベンゼン(6.759g、28.7mmol)とテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム(0)(1.28g、1.11mmol)を加え、さらに10時間加熱還流した。反応混合物を水約1Lへ投入し、沈殿物をろ過した。ろ過物を乾燥させた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液、ヘキサン/酢酸エチル 10/1から2/1)によって精製し、更にヘキサン/酢酸エチル(5/1)によって再結晶することにより、図6中(D)で表される化合物、すなわち上式[化3]で表される化合物、1,4-ジ(3,4-エチレンジオキシ-5-トリメチルシリル-2-チエニル)ベンゼンを得た。収率43%。<sup>1</sup>H NMR(300MHz、CDCl<sub>3</sub>) δ 0.311(s、18H)、4.27(s、4H)、4.29(s、4H)、7.69(s、4H)。

### 【0056】

#### 【化3】



### 【0057】

合成した上式〔化3〕で表される化合物の紫外—可視吸収スペクトルを図7に示す。図7に示すように、可視光領域における吸収は極めて小さく、これに起因して素子の着色を大幅に低減できることが可能である。

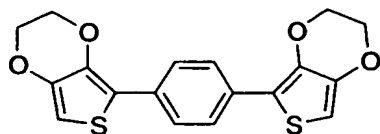
#### 【0058】

##### 〔実施例2〕

本実施例では、一般式〔化2〕で表される化合物において、 $R^5$ と $R^6$ に水素以外の置換基を導入する効果について述べる。 $R^5$ と $R^6$ が水素原子の場合、すなわち、下式〔化4〕で表される化合物は、溶解性が極めて低い。例えば、25℃において、クロロホルムに対する溶解度は1wt%にも満たない。これに対し、 $R^5$ と $R^6$ がトリメチルシリル基の場合、25℃におけるクロロホルムへの溶解度は15.4wt%である。このように、 $R^5$ と $R^6$ に置換基を導入することによって、溶解性を著しく向上させることができる。

#### 【0059】

##### 〔化4〕



#### 【0060】

さらに〔化4〕で表される化合物は、低い溶解性に示唆されるように結晶性が高く、膜質の良い蒸着膜を得ることができない。したがって、〔化4〕で表される化合物を発光相として用いる場合、均一な面発光を得ることが困難である。これに対し〔化3〕で表される化合物は、高い溶解性を反映して膜質の良い蒸着膜を与えた。

#### 【0061】

##### 〔実施例3〕

本実施例では、上式〔化3〕で示される1,4-ジ(3,4-エチレンジオキ

シー 5-トリメチルシリル-2-チエニル) ベンゼンを正孔注入層に用いた素子の作製、ならびに素子の初期特性について述べる。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO 基板上に式 [化 3] で示される化合物を成膜し、その上に正孔輸送材料である NP B を成膜した。さらに Al q<sub>3</sub> を発光材料かつ電子輸送材料として成膜し、この後、Ca F、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層 (電子輸送層を兼ねる)、電子注入層の膜圧は各々、200 Å、300 Å、500 Å、20 Å であった。なお、対照実験として、式 [化 3] で表される化合物の代わりに銅フタロシアニン (以下、「Cu P c」と記す) を用いた素子も作製した。

### 【0062】

作製した素子は 3.6 V より発光を開始し、この電位は Cu P c を用いた素子の発光開始電圧 (3.6 V) と同一である。このことは、式 [化 3] で示される新規化合物の正孔注入特性は Cu P c のそれとほぼ同一であることを意味する。

### 【0063】

#### 【発明の効果】

本発明で提唱する新規有機材料は可視部における吸収が小さく、また、酸化還元電位が小さいことが特徴である。すなわち、正孔注入性に優れた材料であるといえる。また、溶解性も高く、これを反映して結晶性が小さい。したがって、膜質の良い蒸着膜を形成することができる。これを電界発光素子に応用することにより、正孔注入性に優れた電界発光素子を作製することができる。また、結晶性が低いことに起因して、信頼性すなわち寿命の長い素子が作製できることが期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

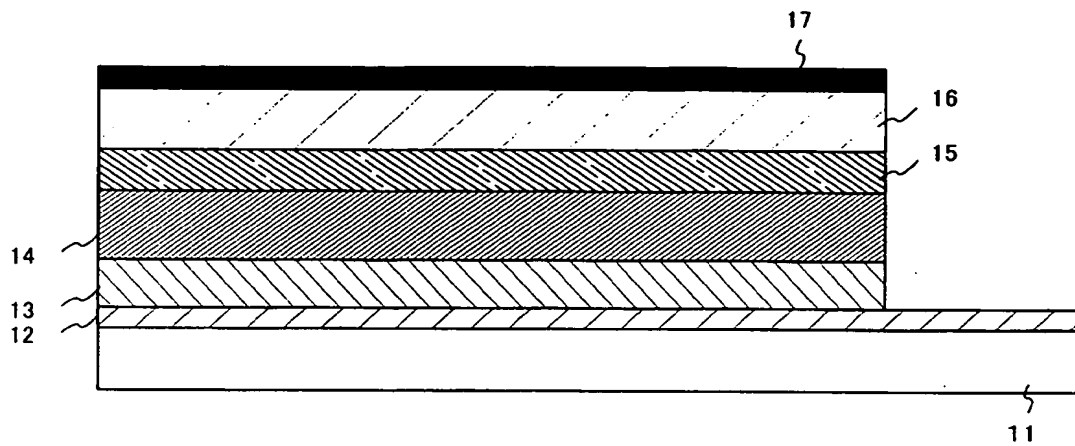
- 【図 1】 本発明を実施して作製しうる電界発光素子の構造図。
- 【図 2】 本発明を実施して作製しうる発光装置の図。
- 【図 3】 本発明を実施して作製しうる発光装置の図。
- 【図 4】 本発明を実施して得られる白色発光装置の基本構造の図。
- 【図 5】 本発明を実施して得られる発光装置を備えた電子機器の一例を示す図。

【図 6】 本発明で提唱する新規化合物の代表例の合成スキーム。

【図 7】 本発明で提唱する新規化合物の代表例の紫外—可視吸収スペクトル  
(塩化メチレン中、 $2.55 \times 10^{-5} \text{M}$ )。

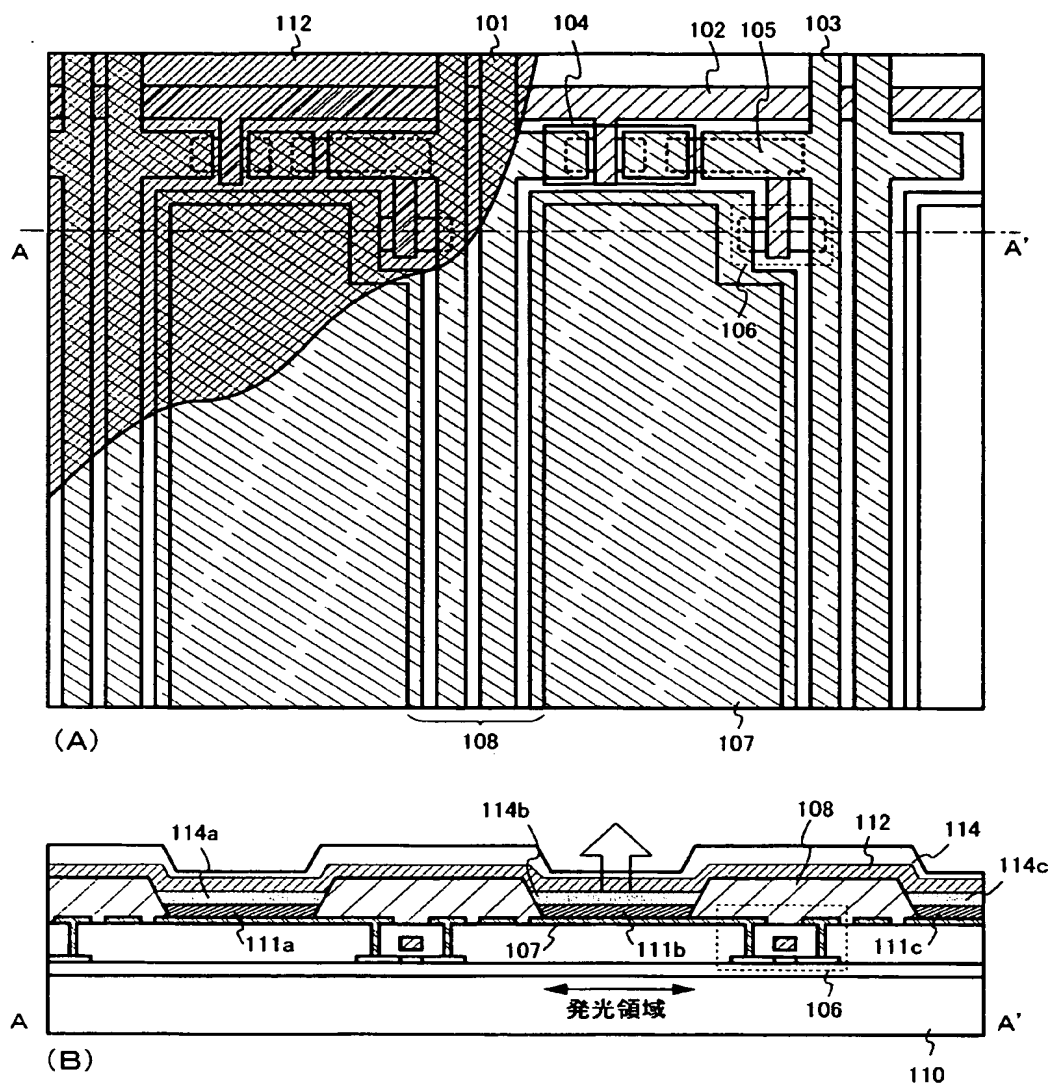
【書類名】 図面

【図 1】

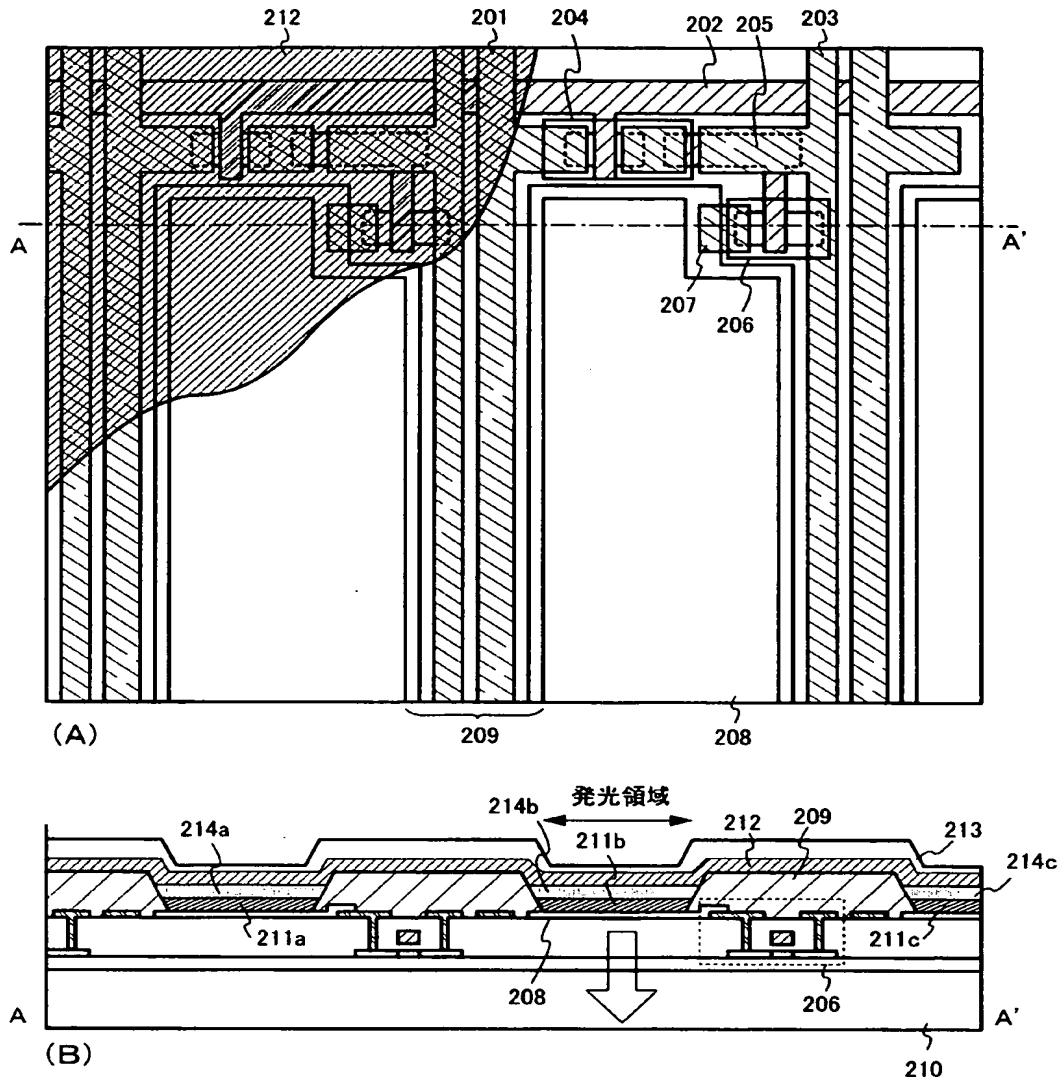




【図 2】

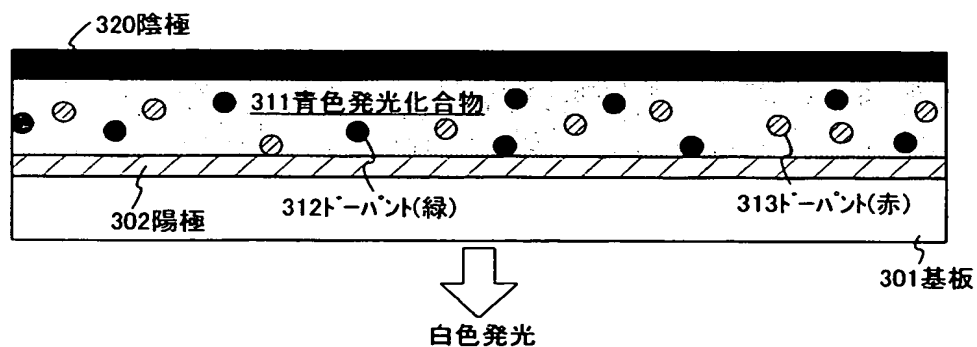


【図 3】

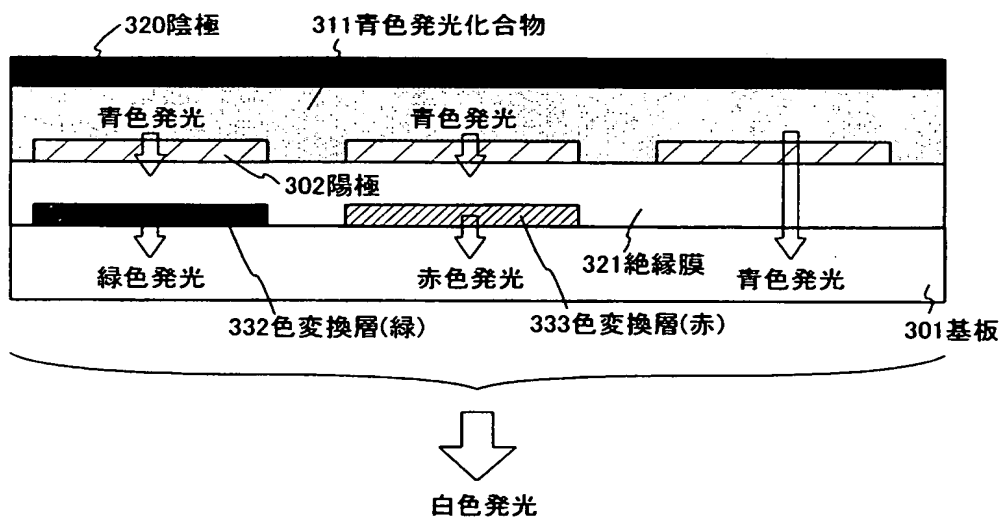


【図 4】

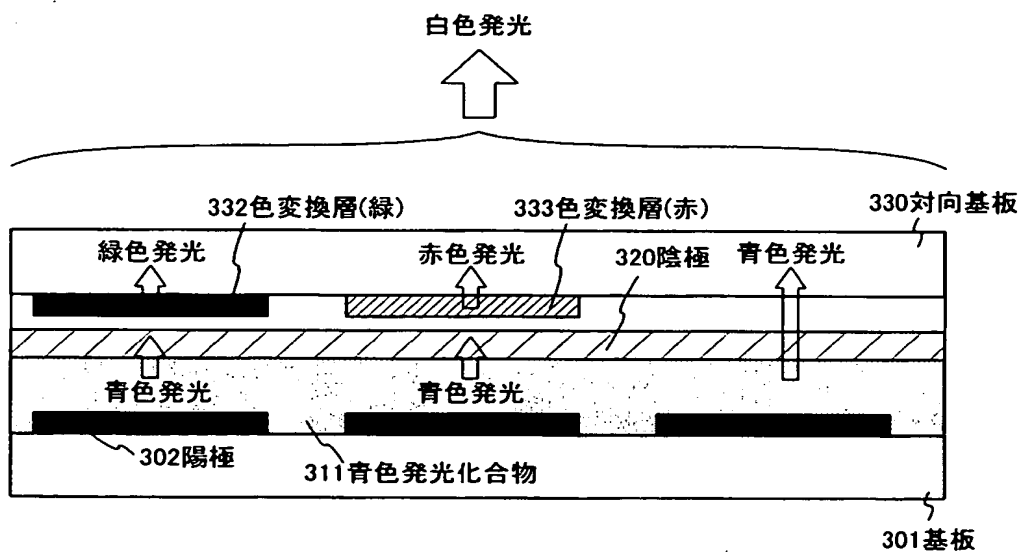
(A)



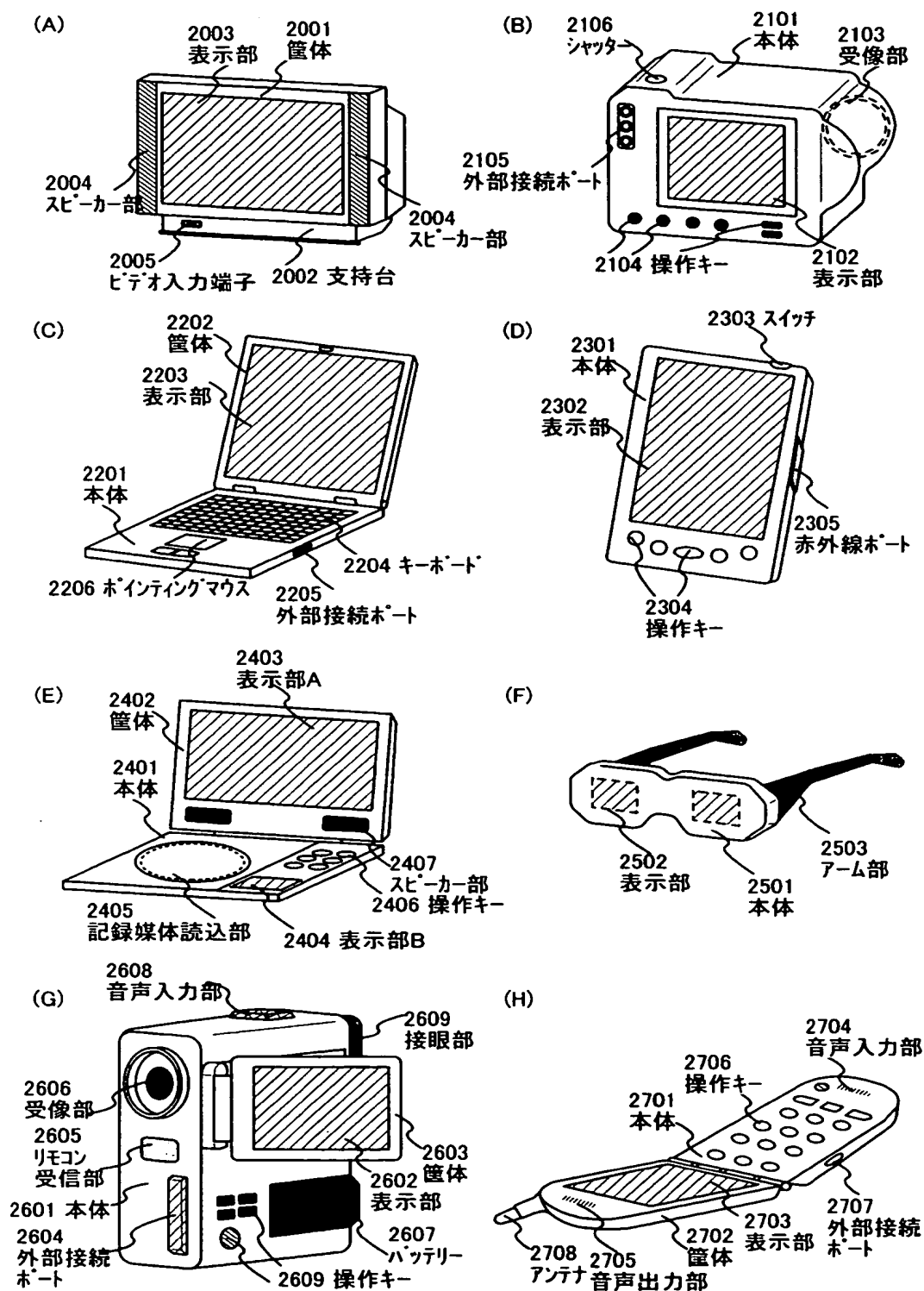
(B)



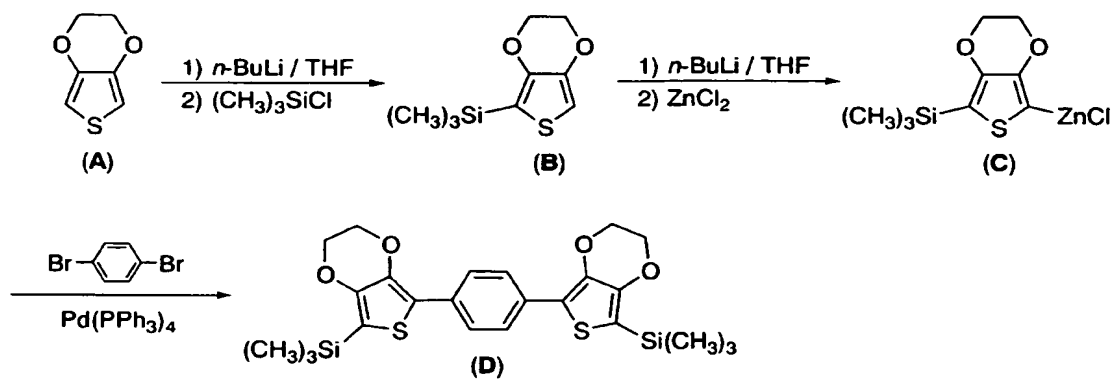
(C)



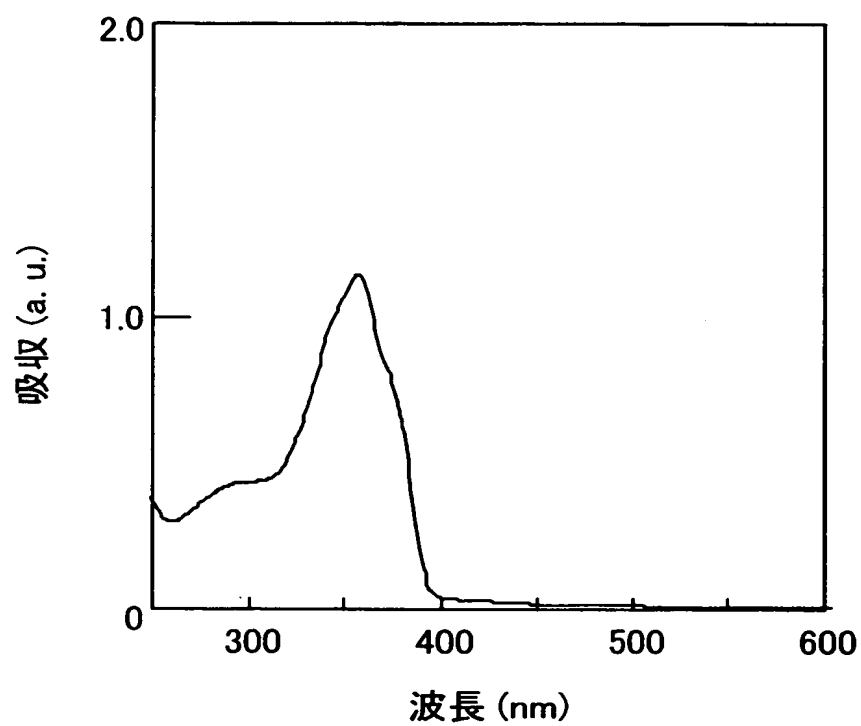
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶媒に優れた溶解性を示し、かつ可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな新規材料を提供し、これを電界発光素子に応用することにより、正孔注入性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 チオフェン環やフラン環、ピロール環という元来イオン化ポテンシャルの低い二つの電子過剰型芳香環をフェニレン環などの共役置換基によって介された新規有機材料を提供する。この新規有機材料を電界発光素子に応用することによって、優れたホール注入性を有する電界発光素子を提供する。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 3 - 0 7 0 8 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 3 8 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

氏 名

株式会社半導体エネルギー研究所